

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-310808

(43)Date of publication of application : 22.11.1993

(51)Int.Cl.

C08F 2/44
B01J 32/00
C08F 2/22
C08F220/32
// C09C 3/10
C09C 3/10

(21)Application number : 04-120868

(71)Applicant : FUJI SHIRISHIA KAGAKU KK

(22)Date of filing : 13.05.1992

(72)Inventor : ITO MUTSUHIRO
NAGAI KATSUTOSHI

(54) PRODUCTION OF FINE INORGANIC PARTICLE COVERED WITH EPOXIDIZED POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To industrially advantageously encapsulate fine inorganic particles in a reactive organic polymer by dispersing the particles into an aqueous medium containing a cationic surfactant and a polymerization initiator and adding an epoxy compound monomer to the dispersion system to polymerize it.

CONSTITUTION: Fine inorganic particles are dispersed into an aqueous medium containing both a cationic surfactant comprising a (long-chain alkyl)ammonium salt and a polymerization initiator comprising potassium persulfate or ammonium persulfate. An epoxy compound monomer is added to the resulting dispersion to polymerize the monomer on the surfaces of the particles.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-310808

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/44	MCQ	7442-4 J		
B 0 1 J 32/00		7821-4 G		
C 0 8 F 2/22	MBX	7442-4 J		
220/32	MMP	7242-4 J		
// C 0 9 C 3/10	P B Z	6904-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-120868

(22)出願日 平成4年(1992)5月13日

(71)出願人 000237112

富士シリシア化学株式会社

愛知県春日井市高蔵寺町2丁目1846番地

(72)発明者 伊藤 睦弘

宮崎県日向市大字日知屋字木原16303-3

富士デヴィソン化学株式会社テクニカル
センター内

(72)発明者 長井 勝利

山形県米沢市下花沢二丁目6番61号

(74)代理人 弁理士 足立 勉

(54)【発明の名称】 エポキシ基含有ポリマーで被覆された無機微粒子の製法

(57)【要約】

【目的】 反応性を有する有機高分子で被覆され機能化された無機微粒子を効率的に製造する。

【構成】 無機微粒子を特定のカチオン界面活性剤と重合開始剤とを含む水性触媒中に分散させた後、エポキシ基含有モノマーを添加し重合させる。

【効果】 エポキシ基含有ポリマーで被覆された無機微粒子が凝集することなく良好に得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】無機微粒子を長鎖アルキルアンモニウム塩よりなるカチオン界面活性剤と過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムよりなる重合開始剤とを含む水性媒体中に分散させ、更に、エポキシ基含有モノマーを添加することにより前記微粒子の表面において重合させることを特徴とするエポキシ基含有ポリマーで被覆された無機微粒子の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はエポキシ基含有ポリマーで被覆された無機微粒子の製法に関するものであり、詳しくは反応性を有する有機高分子で被覆され機能化された無機微粒子の製法に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来より、例えば吸着剤又は酵素の担体等として、各種の球状樹脂を用いたものが知られている。ところがこの種の樹脂は、素材が有機ポリマーのみであるので、耐熱性、耐有機溶剤性、機械的強度等に問題がある。従って、上記欠点を補うために、金属酸化物等からなる多孔質の無機粉体に表面処理を施したものが提案されている。

【0003】この表面処理の一つの方法としては、シラン系等のカップリング剤を用いて無機粉体の表面を有機物で被覆する方法が知られている。ところがこの方法では、高価なシランカップリング剤を使用し、更に工程が複雑になりコストが高くなることなどの欠点があった。

【0004】また、上記カップリング剤を使用する代わりに、ビニルモノマーなどを用いて無機粉体の表面を有機ポリマーで被覆しようとすると、重合が進むにつれて、無機粉体同士が有機ポリマーによって結び付けられ、凝集して塊状となったり、或は粉体表面の細孔が塞がれてしまうという問題がある。また多量の被覆していないポリマーが固りとなる。

【0005】従って、無機微粒子をポリマーで容易に被覆しカプセル化することができれば、無機微粒子の機能性が高まり利用分野が広がるものと予想されるが、従来は良好な方法はなかった。特に、無機微粒子の表面を反応性を有する有機高分子で簡単に被覆することができれば一層好ましく、良好な被覆方法の出現が要望されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記実情に鑑み、無機微粒子の表面を反応性を有する有機高分子により工業的にカプセル化する方法を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の目的を解決すべく種々検討を重ねた結果、無機微粒子を水性媒体中に分散させた状態で特定の成分の存在下、特定の

モノマーを添加し重合することにより、本発明の目的が達成されることを見出した。

【0008】すなわち、本発明の要旨は、無機微粒子を長鎖アルキルアンモニウム塩よりなるカチオン界面活性剤と過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムよりなる重合開始剤を含む水性媒体中に分散させ、更に、エポキシ基含有モノマーを添加することにより前記微粒子の表面において重合させることを特徴とするエポキシ基含有ポリマーで被覆された無機微粒子の製法に存する。

【0009】以下、本発明の構成につき詳細に説明する。本発明において対象となる無機微粒子としては、通常、シリカ、アルミナ、ジルコニアなどの微粒子であり、その粒径は例えば、 $1\mu\text{m} \sim 1\text{cm}$ 程度である。これらの微粒子は比表面積が大きい方が好ましく、例えば、シリカの場合には、その比表面積は $10 \sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ である。また、この微粒子はヒドロゲルでもよく、このヒドロゲルとしては、通常、アルミナヒドロゲル、シリカアルミナヒドロゲル、シリカヒドロゲル、ジルコニアヒドロゲル、アルミナヒドロゲル等を用いることができ、更にこれらのC o - g e l も使用できる。

【0010】本発明では上記微粒子を特定のカチオン界面活性剤及び重合開始剤を含む水性媒体中に分散させるが、この際の分散液中の微粒子の濃度としては、通常、 $1 \sim 20$ 重量%である。この微粒子濃度があまり高すぎると後の重合時において微粒子の凝集が起こりやすくなるので好ましくない。カチオン界面活性剤である長鎖アルキルアンモニウム四級塩としては、通常、C8 ~ 18のものであり、具体的には、セチルトリメチルアンモニウムブロミド (C T A B r) 、オクチルトリメチルアンモニウムブロミド、ラウリルトリメチルアンモニウムブロミド、ステアリルトリメチルアンモニウムブロミド等を用いることができる。このカチオン界面活性剤の使用量は、通常、微粒子に対して $0.1 \sim 1.0$ 重量%である。

【0011】また、共存させる過硫酸カリウム又は過硫酸アンモニウムの使用量は、通常、長鎖アルキルアンモニウム塩に対して $2 \sim 4$ モル倍とすると、微粒子表面に重合開始剤として働く難溶性の複塩が形成され、その結果、重合において微粒子表面がポリマーによって良好に被覆されるので好ましい。なお、上記難溶性の複塩とは、例えば、過硫酸ジ (セチルトリメチルアンモニウム) $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ である。

【0012】次に、本発明では上記分散液にエポキシ基含有モノマーを添加し重合を行なうことにより、微粒子をエポキシ基含有ポリマーで被覆するが、ここで用いるモノマーとしては、通常、グリシジルアクリレート又はグリシジルメタアクリレートなどのグリシジル基を含有するビニル系モノマーである。このモノマーの使用量は微粒子表面を被覆できる程度のポリマーが生成する量で十分であり、あまり多いと微粒子が凝集する恐れもあり、通常、微粒子に対して $5 \sim 100$ 重量%である。ま

た、本発明では、例えば、エチレングリコールジアクリレート又はエチレングリコールジメタクリレートなどの架橋性モノマーを少量併用することもできる。

【0013】重合開始は公知法に従って、分散状態に保たれた系内を窒素ガスなどの不活性ガスで曝気した後、例えば、40～60℃の重合温度に加熱することにより行なうことができる。なお、重合開始剤としてNaHSO₃又はアミン類などの還元剤を併用してレドックス系開始剤とした場合には、より低温にて重合させることも可能である。

【0014】

【作用】本発明は、まず無機微粒子を水媒体中にC₈～18程度の長鎖のアルキルアンモニウム四級塩と過硫酸カリウム或は過硫酸アンモニウムとともに分散させることにより、微粒子の表面上に難溶性の複塩を沈着して形成させる。次に、この懸濁液にエポキシ基含有モノマーを添加すると、上記微粒子の表面上の複塩が重合を開始する開始剤の役割をして、該表面上で前記モノマーの重合が行われる。それによってエポキシ基含有ポリマーで表面が被覆された無機微粒子を得ることができる。そして、重合終了後、微粒子を濾別し、必要に応じて、洗浄、乾燥し製品を回収することができる。

【0015】

【実施例】次に、本発明を実施例を挙げて更に具体的に

	比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (cm ³ /g)	エポキシ基量 (mol/g)	重合による 凝集
実1	148	0.87	1.27×10^{-4}	なし
実2	103	0.50	2.42×10^{-3}	なし
実3	36	0.14	8.53×10^{-3}	一部凝集物あり

【0019】【比表面積の測定】柴田科学(株)製表面積計SA-1000を用いて、窒素ガスの吸着を利用したBET法により求め、シリカ1g当りの比表面積を算出した。

【細孔容積の測定】CARLO ELBA社製POROSIMETER 2000型を用いて、カプセル化シリカの細孔容積を水銀圧入法により求め、シリカ1g当りの値を算出した。

【ポリマー中のエポキシ基の定量】30ml三角フラスコにポリマーに換算して0.1gになるようにカプセル化シリカを仕込み、エポキシ基に対して2倍当量になるように0.1N塩酸水溶液を加え、所定時間25℃の恒温槽中で振盪させた。反応後、上澄み液1mlを取り出して、含まれるHC1の量を指示薬としてフェノールフタレインを用いて、0.01N水酸化ナトリウム水溶液

説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例の記述に制約されるものではない。

実施例1

5.0mlフラスコにセチルトリメチルアンモニウムブロマイド0.10g、過硫酸カリウム0.027g及びイオン交換水25mlを仕込み、これにシリカ微粒子(粒径7μm、細孔径150オングストローム)1.0gを添加し30分間、攪拌処理した後、これに、グリシジルメタクリレート0.710gを添加し、窒素雰囲気下、50℃の温度で攪拌しながら24時間、重合を行なった。

【0016】重合後、重合禁止剤であるクロベン0.1gを添加した後、混合物により微粒子を濾別し、微粒子を蒸留水、メタノールで順次洗浄し乾燥した。この重合により、微粒子の凝集は全くなく、ポリマーにより良好に被覆された無機微粒子が回収された。

【0017】ここで回収された微粒子につき、比表面積、細孔容積及び表面ポリマー中におけるエポキシ基量を測定した結果を下表に示す。

実施例2～3

実施例1の方法において、

【0018】

【表1】

で滴定して求め、反応した当量数を計算することによってエポキシ基の反応率を求めた。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、エポキシ基含有ポリマーを被覆された無機微粒子を効率的に製造することができる。この微粒子は表面にエポキシ基と言う反応性基を有するので、例えば、固定化触媒、各種クロマトグラフィー用充填剤、医療材料などの機能性複合微粒子として使用することができる。

【0021】例えば、本発明の微粒子はベンジルアミンやピクリルアミンなどのアミン、又は塩化水素などの酸とエポキシ基とが反応するので、これらの反応を利用して酵素の固定化、クロマト用吸着分離担体、固定化触媒などとして応用することが期待できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

C 0 9 C 3/10

識別記号

P C B

庁内整理番号

6904-4J

F I

技術表示箇所